

(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 879 916 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(51) Int Cl. 6: D06P 1/52, D06P 5/08

(21) Anmeldenummer: 98810430.3

(22) Anmeldetag: 12.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4057 Basel (CH)

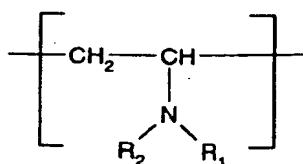
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder: Ouziel, Philippe  
68130 Altkirch (FR)

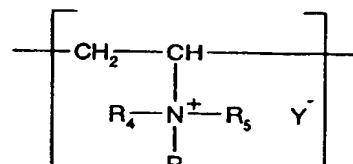
(30) Priorität: 20.05.1997 CH 1171/97

(54) **Verfahren zur Behandlung von gefärbten, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien**

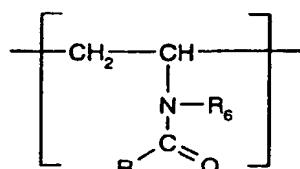
(57) Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen auf natürlichem oder synthetischem Polyamidfasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1), (2) und (3)



(1),



(2)



(3),

und

worin

die Variablen die in den Ansprüchen angegebenen Bedeutungen haben.

Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeichnen sich durch verbesserte Nassechtheiten ohne Beeinflussung der Nuance und der Lichtechnik und eine verbesserte Ozonechtheit aus.

EP 0 879 916 A2

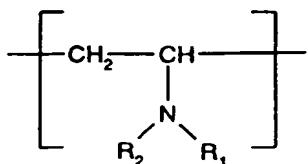
**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von gefärbten, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien zur Verbesserung der Echtheiten.

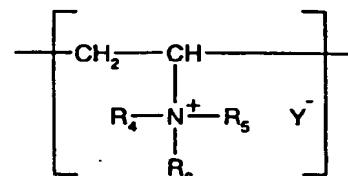
Färbungen und Drucke mit Farbstoffen zeigen oft ungenügende Nassechtheiten, besonders Wasch- und Wasse-rechtheiten. Der Farbstoff, welcher an der Oberfläche der Polyamidfaser gebunden ist, kann durch wiederholte Wasch-operationen entfernt werden und auf benachbartes Textilmaterial, welches im gleichen Waschgang gewaschen wird, wieder aufziehen. Man begegnet diesem Mangel im allgemeinen, indem man an den Färbe-prozess eine Nachbehandlung mit einem Fixiermittel auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten anschliesst. Die bekannten Fixiermit-tel weisen jedoch Nachteile, z.B. eine mangelnde Wirksamkeit oder eine negative Beeinflussung anderer Echtheiten, z.B. der Lichtechtheit auf. Es besteht daher Bedarf nach verbesserten Fixiermitteln für die Behandlung von insbeson-dere mit anionischen Farbstoffen gefärbten, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, welche die ge-nannten Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass man die Nassechtheiten von beispielsweise Färbungen anionischer Farbstoffe auf Polyamidfasermaterial ohne negative Beeinflussung anderer Echtheiten verbessern kann, wenn man sie einer Be-handlung mit bestimmten Homo- oder Copolymeren unterzieht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Strukturein-heiten mindestens einer der Formeln (1), (2) und (3)



(1).

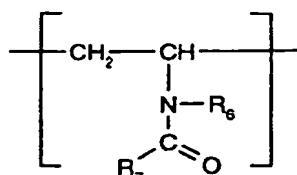


(2).

30

und

35



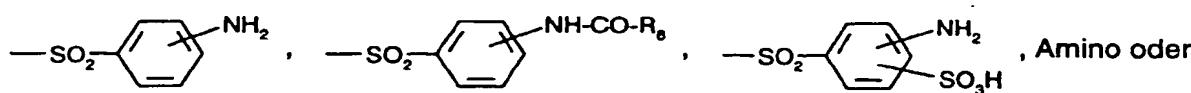
(3).

45

worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbamoyl,

55



einen Rest -NHR<sub>9</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup> oder -COO-(alk)-T substituiert ist, sind, (alk) einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenrest bedeutet,

T für Wasserstoff oder für einen Rest -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>9</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup> steht,  
R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und  
Y<sup>-</sup> ein Anion sind.

5 R<sub>5</sub> Wasserstoff, Benzyl oder eine der oben für R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> als C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyrest angegebenen Bedeutungen hat und  
R<sub>7</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist.

10 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> als C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl sind unabhängig voneinander beispielsweise Methylsulfonyl, Acetysulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso- oder sec.-Butylsulfonyl, geradkettiges Pentylsulfonyl oder Hexylsulfonyl, vorzugsweise Methylsulfonyl oder Acetyl sulfonyl und insbesondere Methylsulfonyl.

15 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> als Phenyl sind unsubstituiert oder beispielsweise durch Halogen, wie z.B. Chlor oder Brom; Hydroxy; Sulfamoyl; Carbamoyl; Sulfo; Carboxy; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie z.B. Methyl, Aethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, vorzugsweise Methyl oder Aethyl; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Aethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy, vorzugsweise Methoxy oder Aethoxy; Amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkanoylamino, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, wie z.B. Acetyl amino, Propionylamino oder Butyrylamino, insbesondere Acetyl amino, substituiert. Vorzugsweise ist der Phenylring unsubstituiert.

20 Die angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkanoylamino gelten auch für die nachfolgend aufgeführten, entsprechend substituierten Benzoyl- und Phenylsulfonylreste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub>.

25 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> als Benzoyl sind unsubstituiert oder im Phenylring beispielsweise durch Halogen, Hydroxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Sulfo, Carboxy; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkanoylamino substituiert. Vorzugsweise ist der Benzoylrest unsubstituiert oder im Phenylring durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, substituiert. Insbesondere ist der Benzoylrest unsubstituiert.

30 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> als Phenylsulfonyl sind unsubstituiert oder im Phenylring beispielsweise durch Halogen, Hydroxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Sulfo, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkanoylamino substituiert. Vorzugsweise ist der Phenylsulfonylrest unsubstituiert oder im Phenylring durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino substituiert.

35 Als C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl kommen für R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander beispielsweise Methyl, Aethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl oder geradkettiges Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl in Betracht, wobei diese Alkyreste jeweils einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der zuvor genannten Substituenten tragen können. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> als C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl sind unabhängig voneinander bevorzugt ein gegebenenfalls wie zuvor genannt substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyrest und besonders bevorzugt ein gegebenenfalls wie zuvor genannt substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyrest. Für R<sub>5</sub> ist der C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyrest bevorzugt unsubstituiert. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyrest wie zuvor genannt substituiert.

40 R<sub>7</sub> als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist beispielsweise Methyl, Aethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, bevorzugt Methyl oder Aethyl und besonders bevorzugt Methyl.

45 R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl sind unabhängig voneinander beispielsweise Methyl, Aethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl oder Hexyl, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl oder Aethyl und ganz besonders bevorzugt Methyl.

Bei Y<sup>-</sup> kann es sich um ein beliebiges Anion wie beispielsweise Sulfat oder Halogenid handeln. Bevorzugt steht Y<sup>-</sup> für ein Halogenidanion, beispielsweise für das Bromidion Br oder insbesondere für das Chloridion Cl<sup>-</sup>.

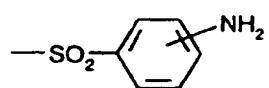
50 Bei (alk) C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen handelt es sich beispielsweise um Methylen, Aethylen oder um geradkettiges oder verzweigtes Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen oder Decylen. Der Rest (alk) steht bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, z.B. für Methylen, 1,1- oder 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder geradkettiges oder verzweigtes Butylen, Pentylen oder Hexylen, und besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen.

55 T bedeutet Wasserstoff oder einen Rest -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>9</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup>, worin für R<sub>9</sub> und Y<sup>-</sup> jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Bevorzugt steht T für Wasserstoff oder einen Rest -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>9</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub> oder -N(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup>, worin R<sub>9</sub> Methyl oder Aethyl und Y ein Halogenidanion bedeuten. Besonders bevorzugt bedeutet T einen Rest -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub> oder -N(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup>, worin R<sub>9</sub> Methyl oder Aethyl, insbesondere Methyl, und Y das Bromid- oder Chloridion bedeuten.

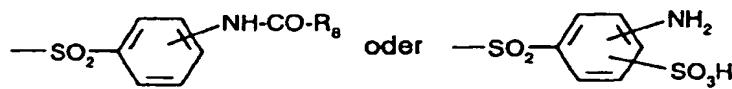
Bedeuten die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> im Phenylring durch Amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkanoylamino substituiertes Phenylsulfonyl, so ist die Aminogruppe oder die C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkanoylamino Gruppe z.B. in o- oder m-Stellung zur Sulfogruppe und bevorzugt in p-Stellung zur Sulfogruppe gebunden.

55 Bedeuten die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> durch

5



10



substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, so ist die Aminogruppe oder die -NH-CO-R<sub>8</sub>-Gruppe z.B. in o- oder m-Stellung zur Sul-

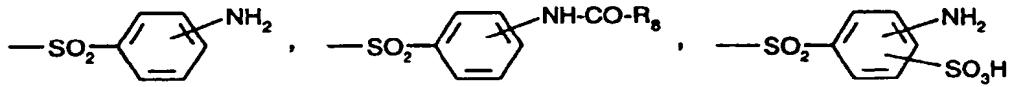
fogruppe und bevorzugt in p-Stellung zur Sulfogruppe gebunden, wobei für R<sub>8</sub> die zuvor genannten Bedeutungen und

Bevorzugungen gelten.

Bevorzugt bedeuten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, Sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbamoyl,

20

25



Amino oder einen Rest -NHR<sub>9</sub>,

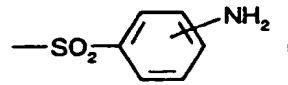
30     -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup> oder -COO-(alk)-T substituiert ist, worin  
 (alk) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen bedeutet,  
 T die zuvor angegebene Bedeutung hat,  
 R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und  
 Y<sup>-</sup> ein Halogenid anion sind.

35

Besonders bevorzugt bedeuten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino, Acetylarnino oder Propionylarnino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, einen Rest -CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-T,

40

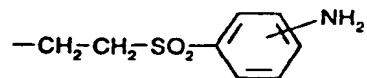
45



Amino oder einen Rest

50     -NHR<sub>9</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup> oder -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-T substituiert ist, worin  
 T die zuvor angegebene Bedeutung hat,  
 R<sub>9</sub> Methyl oder Aethyl und  
 Y<sup>-</sup> ein Halogenid anion sind.

Ganz besonders bevorzugt bedeuten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylarnino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl. Methyl, Aethyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Cyano-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl,



$(R_9)_2N-C_1-C_3$ -Alkyl,

10  $Y-(R_9)_3N^+-C_1-C_3$ -Alkyl, oder einen Rest der Formel



oder



worin

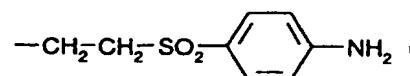
T Wasserstoff,  $-N(R_9)_2$  oder  $-N(R_9)_3^+ Y^-$ ,

$R_9$  Methyl oder Aethyl,

$R_{10}$  Wasserstoff oder Methyl und

Y ein Bromid- oder Chloridanion sind.

30 Besonders wichtig sind für  $R_1, R_2, R_3, R_4$  und  $R_6$  unabhängig voneinander je die Bedeutungen Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl,  $-CH_2-CH_2-COO-(CH_2)_{1-2}-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-COOH$ ,  $-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH_2-CN$ ,



40  $-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$  oder  $-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3 Y^-$ , worin

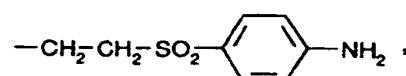
45 Y- ein Bromid- oder Chloridanion ist.

Ganz besonders wichtig für  $R_2$  und  $R_4$  ist die Bedeutung Wasserstoff.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben  $R_1, R_3$  und  $R_6$  die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen und bedeuten nicht Wasserstoff.

45  $R_5$  ist bevorzugt Wasserstoff, Benzyl oder  $C_1-C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl.

Bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren sind Homo- oder Copolymere, worin  $R_1, R_3$  und  $R_6$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl,  $-CH_2-CH_2-COO-(CH_2)_{1-2}-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-COOH$ ,  $-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH_2-CN$ ,



$-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$  oder  $-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3 Y^-$  bedeuten,

Y<sup>-</sup> ein Bromid- oder Chloridanion ist,

R<sub>2</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten und

R<sub>5</sub> Wasserstoff, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl ist.

5

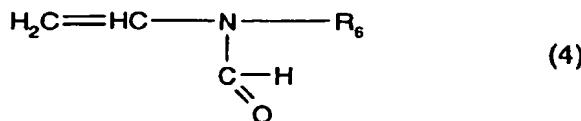
Für das erfindungsgemäße Verfahren sind Homo- oder Copolymeren bevorzugt, welche wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1) oder (2) enthalten, worin

10 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und Y<sup>-</sup> die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

15 Die erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymeren enthaltend wiederkehrende Strukturen der zuvor angegebenen Formeln (1), (2) und (3), worin die Bedeutungen von R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>6</sub> identisch sind, und R<sub>2</sub> und R<sub>4</sub> identische Bedeutungen haben, können hergestellt werden, z.B. indem man N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere polymerisiert, anschliessend hydrolysiert und die freien Aminogruppen des erhaltenen Homo- oder Copolymers einer Alkylierungsreaktion mit einem Alkylhalogenid R<sub>1</sub>-X<sub>1</sub> und gegebenenfalls R<sub>2</sub>-X<sub>2</sub> und R<sub>5</sub>-X<sub>5</sub>, worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>5</sub> jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen haben und X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>5</sub> unabhängig voneinander je ein Halogenidanion, vorzugsweise je das Bromid- oder Chloridion, darstellen, unterwirft. Anstelle der Alkylierungsreaktion mit einem geeigneten Alkylhalogenid kommt auch die Umsetzung der Aminogruppen des Homo- oder Copolymers mit einem geeigneten Epoxid oder mit einer doppelbindungs-haltigen ungesättigten Verbindung in Frage.

20 Die erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymeren enthaltend wiederkehrende Strukturen der zuvor angegebenen Formeln (1), (2) und (3), worin R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff sind und die Bedeutungen von R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>6</sub> identisch sind, können vorteilhaft auch hergestellt werden, indem man eine geeignete Vinylformamido-Verbindung, die z.B. der Formel (4)

25



35 entspricht und worin R<sub>6</sub> die zuvor angegebene Bedeutung hat, polymerisiert und anschliessend sauer oder alkalisch hydrolysiert.

40 Handelt es sich bei den erfindungsgemäss verwendeten Polymeren um ein Copolymer, so kommen z.B. die folgenden copolymerisierbaren Monomere in Frage: Allylamin- oder Diallylamin-Derivate wie z.B. Diallylamin, N-Methyl-diallylamin, N-Ethyldiallylamin, N,N-Dimethyldiallylammoniumchlorid; Monomere mit Carboxylfunktion, z.B. (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinylsessigsäure, Vinyloxyessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Allyloxyessigsäure,  $\alpha$ , $\beta$ -Dimethylacrylsäure, Allylmalonsäure, Allyloxymalonsäure, Methylenmalonsäure, 2-Hydroxy(meth)acrylsäure, 2-Halogeno(meth)acrylsäure,  $\alpha$ -Ethylacrylsäure, Acrylamidoglycolsäure, Glutaconsäure,  $\beta$ -Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxybutansäure oder Allylbernsteinsäure; oder stickstoffhaltige und nicht-ionische Comonomere, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-N-methyl-imidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylvinylketon, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylvinylether, Olefine (Ethylen, Propylen, Isobuten), 1,2-Dimethoxyethylen, Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkylester, (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-Mono/N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-(meth)acrylamid, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(meth)acrylate, oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/ethyl-sulfat, Methyl/ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

45 Bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind Allylamin- oder Diallylamin-Derivate, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono/N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-(meth)acrylamid oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/ethyl-sulfat, Methyl/ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

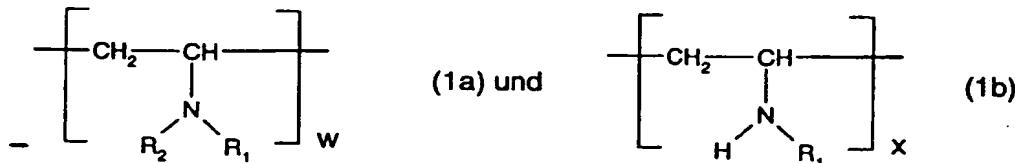
50 Besonders bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind Acrylsäure,

Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-(meth)acrylamid.

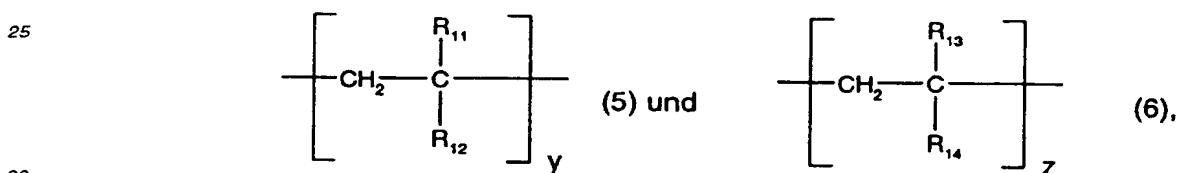
Ganz besonders bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemäßen Fixiermitteln sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-(meth)acrylamid.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Polymere betreffen:

- 10 (i) Homo- oder Copolymere enthaltend 5 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b)



- 20 und 95 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6)



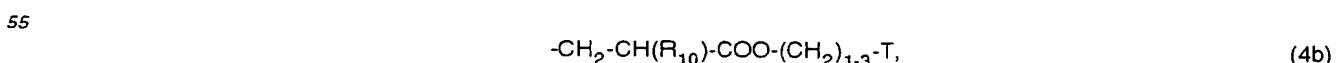
worin

35  $R_1$  und  $R_2$  die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben,  
 $R_{11}$  und  $R_{13}$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Methyl und  
 $R_{12}$  und  $R_{14}$  unabhängig voneinander je 2-Pyrrolidon-1-yl, Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, -NH-CHO,  
-NH-CO-CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)-CHO, -N(CH<sub>3</sub>)-CO-CH<sub>3</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CO-CH<sub>3</sub>, Imidazol-1-yl, -O-CO-CH<sub>3</sub>, -CO-NH<sub>2</sub>,  
-CO-NH(CH<sub>3</sub>) oder -CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind und  
40 w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei  
für den Quotienten

$$Q = \frac{w+x}{w+x+y+z} \text{ die Bedingung, } Q = 0,05 \text{ bis } 1 \text{ gilt.}$$

45 Der Quotient Q ist definiert durch das Verhältniss der Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) zu der Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer. Die Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer ergibt sich aus der Summe der Struktureinheiten der Formeln (1a), (1b), (5) und (6).

Bevorzugt bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  in den zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren unab-  
50 hängig voneinander je Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Cyano-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Al-  
kyl, (R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, Y-(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, oder einen Rest der Formel



oder



(4c),

5

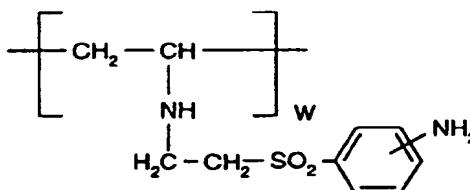
worin

T Wasserstoff,  $-\text{N}(\text{R}_9)_2$  oder  $-\text{N}(\text{R}_9)_3^+ \text{Y}^-$ , $\text{R}_9$  Methyl oder Aethyl,10  $\text{R}_{10}$  Wasserstoff oder Methyl und $\text{Y}^-$  ein Bromid- oder Chloridanion sind.15 Besonders bevorzugt bedeuten  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  in den zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren unabhängig voneinander je Wasserstoff,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-(CH}_2\text{)}_{1-2}\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CN}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$  oder  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Y}^-$ , worin

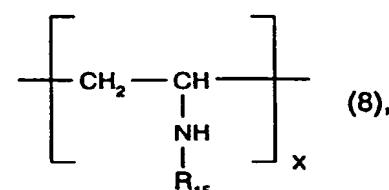
15 Y ein Bromid- oder Chloridanion ist.

20 Ganz besonders bevorzugt haben  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  in den zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren identische Bedeutungen.In einer wichtigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren 20 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) und 80 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), wobei für den Quotienten Q die Bedingung,  $Q = 0,2$  bis 1, gilt.25 In einer besonders wichtigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren 40 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) und 60 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), wobei für den Quotienten Q die Bedingung,  $Q = 0,4$  bis 1, gilt.30 Bedeutet w der unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren die Zahl 0, so sind Copolymeren bevorzugt, die 20 bis 80 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (1b) und 80 bis 20 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6) enthalten, wobei für den Quotienten Q die Bedingung,  $Q = 0,2$  bis 0,8, gilt. (ii) Homo- oder Copolymeren enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (7) und (8)

35



(7) und



45 worin

R<sub>15</sub> Phenyl oder gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylarnino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl bedeutet;

50 bevorzugt Copolymeren enthaltend 1 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) und 99 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), worin

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander je die zuvor unter (i) genannten Bedeutungen haben und w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei für den Quotienten

55

$$Q = \frac{w+x}{w+x+y+z} \text{ die Bedingung gilt, } Q = 0,01 \text{ bis } 0,5.$$

Der Quotient Q ist definiert durch das Verhältniss der Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) zu der Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer. Die Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer ergibt sich aus der Summe der Struktureinheiten der Formeln (7), (8), (5) und (6).

Bevorzugt enthalten die zuvor unter (ii) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren 1 bis 25 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) und 99 bis 75 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), wobei für den Quotienten Q die Bedingung,  $Q = 0.01$  bis  $0.25$  gilt.

Es können auch Gemische von mehreren der zuvor genannten Homo- oder Copolymere als Fixiermittel verwendet werden.

Die als Fixiermittel verwendeten Homo- oder Copolymere weisen ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 1 000 000, vorzugsweise 1 000 bis 500 000 und insbesondere 5 000 bis 200 000 auf.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Homo- oder Copolymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie Struktureinheiten der Formel (7) enthalten. Die erfindungsgemässen Polymere können wie zuvor beschrieben hergestellt werden.

Die Herstellung der als Fixiermittel verwendeten Polymere bzw. der erfindungsgemässen Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (7), erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch ionisch oder vorzugsweise radikalisch eingeleitete Polymerisation der entsprechenden Monomere z.B. in Lösung, Suspension oder Emulsion, und gegebenenfalls anschliessende Hydrolyse. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt in Lösung mit einem Peroxid, Persulfat oder einer Azoverbindung, z.B. mit Kaliumpersulfat oder Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, als Radikalkettenstarter, wobei dieser z.B. in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere, anwesend ist. Schliesst sich an die Polymerisation ein Hydrolyseschritt an, so erfolgt dieser unter alkalischen oder vorzugsweise unter sauren Bedingungen. Im Fall einer sauren Hydrolyse erhält man vorwiegend Polymere mit Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (2), worin B= Wasserstoff bedeutet.

Das erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendete Homo- oder Copolymer wird unabhängig vom Flottenverhältnis z.B. in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Polyamidfasermaterials, eingesetzt.

Die Behandlung des Polyamidfasermaterials mit dem Fixiermittel kann vor, während oder vorzugsweise nach dem Färben erfolgen. Vorteilhaft führt man das erfindungsgemäße Verfahren aus, indem man zunächst das Polyamidfasermaterial in üblicher Weise färbt und anschliessend eine Nachbehandlung mit einer das Fixiermittel in der zuvor angegebenen Menge enthaltenden frischen wässrigen Flotte anschliesst. Danach kann das gefärbte Polyamidfasermaterial ohne weiteren Spülvorgang entwässert und auf übliche Weise getrocknet werden. Die Nachfixierung erfolgt in der Regel in frischer Flotte. Sie ist aber auch direkt im Färbebad durchführbar, sofern das Färbebad am Ende weitgehend ausgezogen und noch genügend sauer ist. Im Anschluss an die Fixierung wird in der Regel mit Wasser kurz kalt gespült.

Als Polyamidfasermaterial kommt natürliches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Wolle oder Seide, oder synthetisches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6.6, oder Fasermischungen wie z.B. Wolle/Cellulose- oder Polyamid/Cellulose-Mischfasern oder Polyamid/Wolle-Mischfasern in Betracht.

Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke.

Die Färbungen erfolgen beispielsweise mit anionischen Farbstoffen, wobei alle üblichen anionischen Farbstoffe, wie sie z.B. in Colour Index, 3. Auflage (1971) sowie den Nachträgen dazu unter den Rubriken "Acid Dyes" oder in den Patentschriften US-A-5,725,606, US-A-5,691,459, US-A-5,650,497, US-A-5,630,851, US-A-5,527,889, US-A-5,234,467, US-A-5,131,919, US-A-5,094,665, US-A-5,092,905 und US-A-2,844,597 beschrieben sind, in Frage kommen.

Beispiele sind sulfogruppenhaltige Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin- oder Formazanfarbstoffe.

Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischen

Ammoniumsalze oder die Salze eines organischen Amins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Mono-, Di- oder Triäthanolamins genannt.

Die zum Färben des Polyamidfasermaterials verwendeten anionischen Farbstoffe können weitere Zusätze, wie z. B. Kochsalz oder Dextrin enthalten.

Das Färben des Polyamidfasermaterials mit anionischen Farbstoffen kann gemäss den für diese Farbstoffe üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren, beispielsweise nach dem Ausziehverfahren, durchgeführt werden. Die Färbeflossen oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisiermittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestaurüsten oder schmutz-, wasser- und ölabweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginate und Celluloseäther, enthalten.

EP 0 879 916 A2

Die Mengen, in denen anionische Farbstoffe in den Färbebädern oder Druckpasten verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste, als vorteilhaft erwiesen.

Vorzugsweise erfolgt das Färben mit anionischen Farbstoffen bei einem pH-Wert von 3 bis 7, insbesondere 4 bis

5 7. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. von 1:5 bis 1:50, vorzugsweise 1:5 bis 1:30. Vorzugsweise färbt man bei einer Temperatur von 70 bis 110°C, insbesondere 80 bis 105°C.

Die Nachbehandlung erfolgt bevorzugt nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dabei innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden und beträgt z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40 und insbesondere 1:5 bis 1:40.

10 Besondere Vorrichtungen sind nicht erforderlich. Es können z.B. die üblichen Färbeapparate, z.B. offene Bäder, Haspelkufen, Jigger oder Paddel-, Düsen- oder Zirkulationsapparate, verwendet werden.

Man arbeitet zweckmäßig bei einer Temperatur von z.B. 20 bis 100°C und vorzugsweise 30 bis 80°C. Die Behandlungszeit kann z.B. 10 bis 60 Minuten betragen und vorzugsweise 15 bis 40 Minuten betragen, wobei auch für dunkle Farbtöne, wie z.B. Schwarzfärbungen 15 Minuten bei 75°C ausreichend sind. Der pH-Wert der Flotte liegt in der Regel bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 5 bis 7 und insbesondere bei 4,5 bis 6.

15 Die Flotte kann außer dem Fixiermittel weitere übliche Zusätze, z.B. Elektrolyte wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Dispergier- und Netzmittel sowie Entschäumer, enthalten.

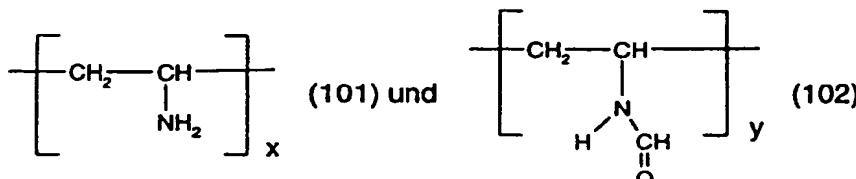
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens zur Verbesserung der Ozonechtheit von Färbungen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien.

20 Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Färbungen oder Drucke von Farbstoffen, z.B. anionischen Farbstoffen, auf Polyamidfasermaterial, welche eine erhebliche Verbesserung der Ozonechtheit und der Nassechtheiten, wie z.B. der Wasch- und Wasserechtheiten und insbesondere der Chlorechtheit aufweisen, ohne dass die Farbausbeute, Nuance oder die Lichtechtheiten negativ beeinflusst werden. Außerdem zeigen die behandelten Färbungen und Drucke keinerlei Versteifung. Auf bedrucktem Polyamidfasermaterial wird die Anschmutzung des Weissfonds verhindert.

25 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

30 Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: 60 Teile Vinylformamid und 60 Teile entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 70°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 1,8 Teilen Natriumpersulfat in 12 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 6 Stunden bei 75°C nachpolymerisieren. Dann wird eine Lösung aus 83 Teilen 37%ige Salzsäure in 90 Teilen Wasser zugegeben und 4 Stunden lang bei ca. 80°C geheizt. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln

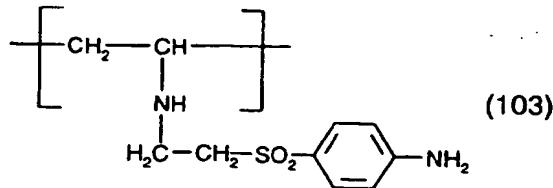


45

enthält, wobei der Wert Q ( $x/x+y$ ) etwa 0,8 beträgt.

Beispiel 2: 135 Teile einer 17,5%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 80%) werden bis pH 9,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Benzyltrimethylammoniumhydroxid und 2,4 Teilen Vinylsulfonyl-4-aminobenzol wird 2 Stunden bei ca. 70°C erhitzt. Nach Einstellung des pH auf 6 und eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und

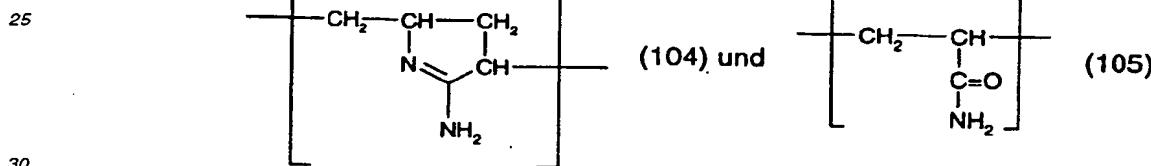
55



10

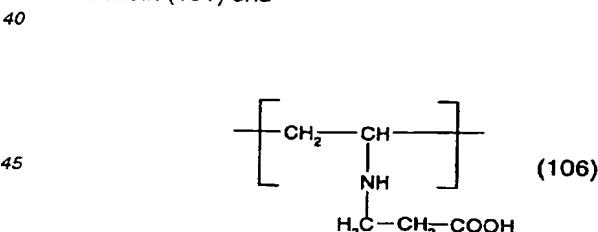
- 15 enthält und eine Viskosität von 2530 cP aufweist.

Beispiel 3: 21,3 Teile Vinylformamid, 15,9 Teile Acrylnitril, 15,9 Teile einer 30%igen Acrylamidlösung und 145 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 80°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 1,45 Teilen Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe von 29,5 Teilen 37%ige Salzsäure wird noch 4 Stunden bei ca. 80°C erhitzt. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



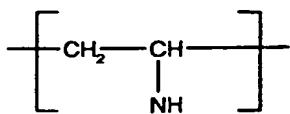
enthält.

Beispiel 4: 14,2 Teile Vinylformamid, 11,4 Teile 3-(N-Vinylformamido)propionsäureethylester und 50 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 70°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 0,5 Teilen Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 60 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 6 Stunden bei 70°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe einer Lösung aus 27 Teilen 37%ige Salzsäure in 40 Teilen Wasser wird noch 4 Stunden bei ca. 80°C erhitzt. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101) und

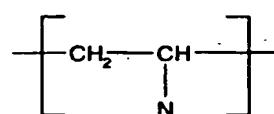
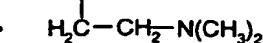


- 50 enthält.

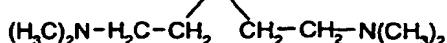
Beispiel 5: 111 Teile einer 18%igen Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80%) werden mit einer NaOH-Lösung auf pH 10 gestellt. Nach Zugabe von 0,2 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid wird auf 80°C geheizt. Anschliessend tropft man innerhalb von 2 Stunden eine Lösung aus 58 Teilen 1-Chlor-2-dimethylaminoethanhydrochlorid und 75 Teilen Wasser zu. Während der Zugabe wird der pH bei ca. 9,5 gehalten. Nach 5 Stunden bei ca. 85°C wird der pH-Wert auf 2,5 gestellt. Die Lösung wird aufkonzentriert, die Salze filtriert und das Polymer in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101),



(107) und

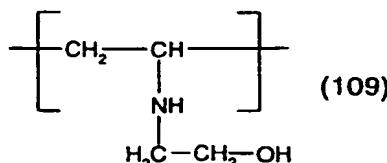


(108)



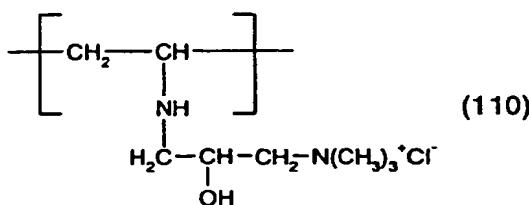
10 enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 6: 150 Teile einer 18%igen Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit einer NaOH-Lösung auf pH 10 gestellt. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid wird auf 80°C geheizt. Anschliessend tropft man innerhalb von 3 Stunden 23,3 Teile Chlorethanol zu. Während der Zugabe wird der pH bei ca. 9,5 gehalten. Nach 5 Stunden bei ca. 85°C wird der pH-Wert auf 2,5 gestellt. Die Lösung wird aufkonzentriert und das Polymer in Aceton gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101) und



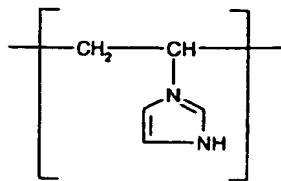
enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 7: 100 Teile einer 18%igen Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80%) werden mit einer NaOH-Lösung auf pH 10 gestellt. Anschliessend tropft man bei ca. 75°C innerhalb von 1 Stunde eine Lösung aus 42,6 Teilen 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid in 42,6 Teilen Wasser zu. Während der Zugabe wird der pH bei ca. 9,5 gehalten. Nach 4 Stunden bei ca. 80°C wird einen pH-Wert auf 2 gestellt. Die Lösung wird teilweise aufkonzentriert und das Polymer in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101) und

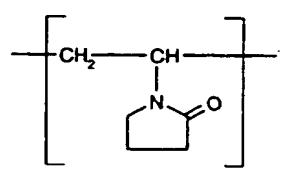


enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 8: 25,6 Teile Vinylformamid, 20 Teile Vinypyrrolidon, 16,9 Teile Vinylimidazol und 238 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 80°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 1,6 Teilen Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe von 53 Teilen 37%ige Salzsäure wird noch 4 Stunden bei ca. 95°C erhitzt. Das Polymer wird in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 20%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101),



(111) und

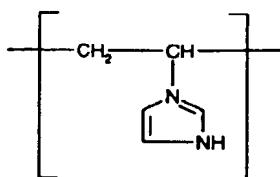


(112)

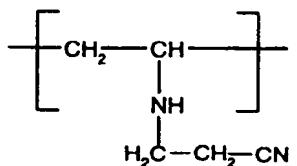
enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

10 Beispiel 9: 40 Teile 3-(N-vinylimidamido)-propionitril, 10,1 Teile Vinylimidazol und 82 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 80°C aufgeheizt.

Dann wird eine Lösung von 0,95 Teilen Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe von 42,3 Teilen 37%ige Salzsäure wird noch 5 Stunden bei ca. 95°C erhitzt. Das Polymer wird in Ethanol gefällt. Anschliessend wird 15 eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



(111) und

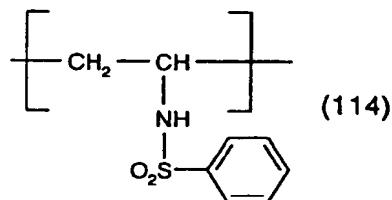


(113)

25 enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 10: 45,3 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 35 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 8,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,1 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid und 45 Teilen Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 3,6 Teilen Benzolsulfochlorid in 11 Teilen Tetrahydrofuran innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Es wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einstellung des pH auf 6,5 wird Tetrahydrofuran abdestilliert und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine trübe, leicht viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und

35

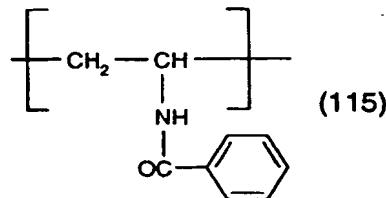


45 enthält.

Beispiel 11: 45,3 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 35 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 8,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,1 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid und 45 Teilen Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 2,8 Teilen Benzoylchlorid in 11 Teilen Tetrahydrofuran innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Es wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einstellung des pH auf 6,5 wird Tetrahydrofuran abdestilliert und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine trübe, leicht viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und

55

5



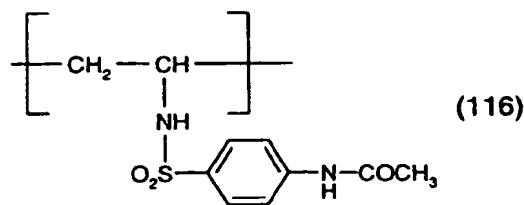
10

enthält.

Beispiel 12: 45,3 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidilösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 35 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 10 neutralisiert. Nach Zugabe von 60 Teilen Tetrahydrofuran werden 3,1 Teile 4-Acetaminobenzolsulfochlorid innerhalb von 5-10 Minuten zugegeben. Der pH-Wert wird konstant bei 10 gehalten. Es wird noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einstellung des pH auf 6,5 wird Tetrahydrofuran abdestilliert und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine leicht trübe, mittelviskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und

20

25



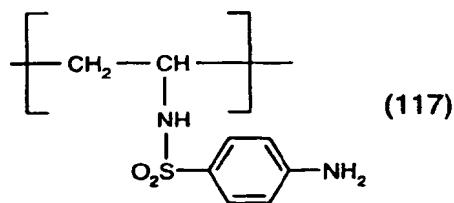
30

enthält.

Beispiel 13: 75 Teile der Polymerlösung aus Beispiel 12 werden mit 80 Teilen Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 13,2 Teilen 37%iger Salzsäure wird 6 Stunden lang bei 95°C gerührt. Nach Einstellung des pH auf 7 wird die Polymerlösung entsalzt und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine leicht trübe, viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und

35

40



45

enthält.

Beispiel 14: 80 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidilösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 30 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 9,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Benzyltrimethylammoniumhydroxid wird auf 70°C geheizt. Dann wird innerhalb von 5 - 10 Minuten eine bis pH 4,5 neutralisierte Lösung aus 3,5 Teilen β-Sulfatoethylsulfonyl-4-aminobenzol und 8 Teilen Wasser zugetropft. Der pH wird bei 9,5 konstant gehalten. Es wird noch 2 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Einstellung des pH auf 7 wird der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine klare, leicht viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und (103) enthält und eine Viskosität von 1600 cP aufweist.

55

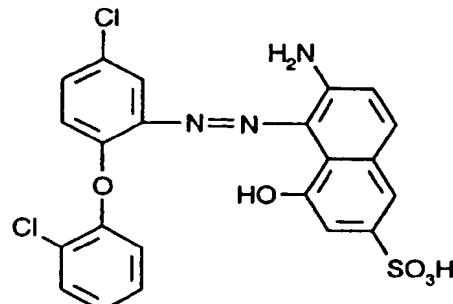
#### Anwendungsbeispiele

Beispiel 15: 100 g eines Polyamid 6.6 Textur-Tricot mit einem m<sup>2</sup>-Gewicht von 235 g werden auf einem Labor-

Haspel mit einem Flottenverhältnis 1:20, mit einer Flotte, welche 1 g/l Ammoniumacetat und 0,5 g/l eines handelsüblichen Egalisiermittels enthält, gefärbt. Zu diesem Zweck wird die Flotte mit Essigsäure zunächst auf pH 5 eingestellt, auf 50°C aufgeheizt und das Polyamid-Tricot 10 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Anschliessend werden 3,0 g/l des Farbstoffs der Formel

5

10



15

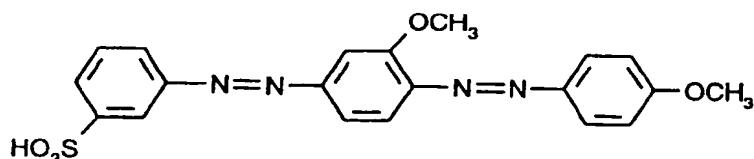
zugesetzt und das Bad weitere 5 Minuten bei 50°C gehalten. Danach erhöht man die Färbetemperatur innerhalb von 30 Minuten auf 98°C. Bei dieser Temperatur wird der Polyamid-Tricot 60 Minuten behandelt. Anschliessend wird das Polyamid-Tricot mit kaltem Wasser gespült und mit einem frischen Bad, welches 3,0 g/l der Polymerlösung gemäss Beispiel 1 enthält mit einem Flottenverhältnis 1:20 nachbehandelt. Zu diesem Zweck wird die Flotte zunächst mit Essigsäure auf pH 4 eingestellt und das gefärbte Polyamid-Tricot bei 25°C in die Fixierflotte eingebracht und 10 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Danach erhöht man die Badtemperatur innerhalb von 20 Minuten auf 75°C und hält diese Temperatur weitere 15 Minuten. Das gefärbte und nachfixierte Polyamid-Tricot wird danach mit kaltem Wasser kurz gespült und bei 60°C getrocknet. Man erhält eine Färbung mit sehr guten Nassechtheiten ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechnik.

Verfährt man wie in Beispiel 15 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der Polymerlösung gemäss Beispiel 1 die äquivalente Gewichtsmenge einer der Polymerlösungen gemäss einem der Beispiele 2 bis 14, so wird ebenfalls ein Polyamid 6,6 Textur-Tricot mit verbesserten Nassechtheiten, ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechnik, erhalten.

Beispiel 16: 100 g eines Polyamid 6 Webtricot mit einem m<sup>2</sup>-Gewicht von 120 g werden auf einem Labor-Jet mit einem Flottenverhältnis 1:10 mit einer Flotte, welche 1 g/l Ammoniumacetat und 0,5 g/l eines handelsüblichen Egalisiermittels enthält, gefärbt. Zu diesem Zweck wird die Flotte zunächst mit Essigsäure auf pH 5,5 eingestellt, auf 40°C aufgeheizt und das Webtricot 15 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Anschliessend werden 0,6 gA des Farbstoffs der Formel

40

45

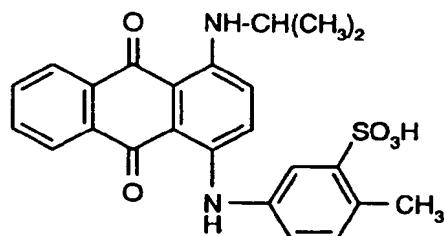


und 1,2 g/l des Farbstoffs der Formel

50

55

5



10

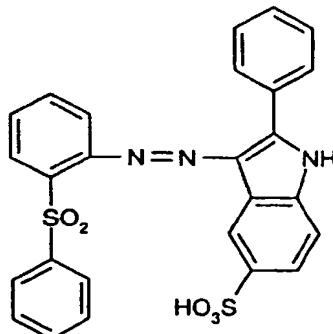
zugesetzt und das Bad weitere 5 Minuten bei 40°C gehalten. Danach erhöht man die Färbetemperatur innerhalb von 30 Minuten auf 98°C. Bei dieser Temperatur wird das Webtricot 60 Minuten behandelt. Danach kühlte man die Flotte innerhalb von 15 Minuten auf 50°C ab. Zur Fixierung werden 1,5 g/l der Polymerlösung gemäß Beispiel 2 direkt ins ausgezogene Färbebad gegeben und die Flotte mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt. Anschließend wird die Temperatur der Flotte innerhalb von 15 Minuten auf 80°C erhöht und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das gefärbte und nachfixierte Webtricot wird danach mit kaltem Wasser kurz gespült und bei 60°C getrocknet. Man erhält eine Färbung mit sehr guten Nassechtheiten ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechnik.

Verfährt man wie in Beispiel 16 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der Polymerlösung gemäß Beispiel 2 die äquivalente Gewichtsmenge einer der Polymerlösungen gemäß einem der Beispiele 1 und 3 bis 14, so wird ebenfalls ein Polyamid 6 Webtricot mit verbesserten Nassechtheiten, ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechnik, erhalten.

Beispiel 17: Ein Färbebad enthaltend 600 Teile Wasser,

25 0,0108 Teile eines Farbstoffs der Formel

30

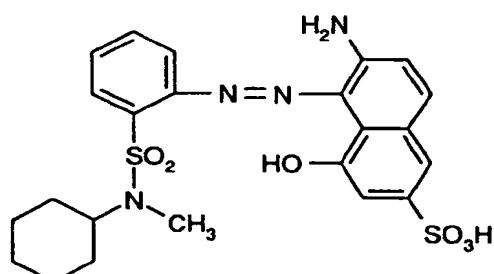


35

40

0,0135 Teile eines Farbstoffs der Formel

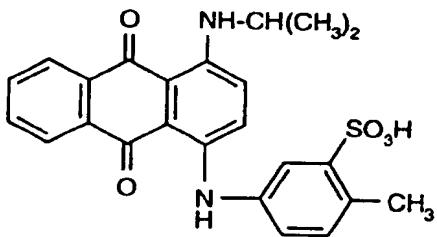
45



50

55

und 0,033 Teile eines Farbstoffs der Formel

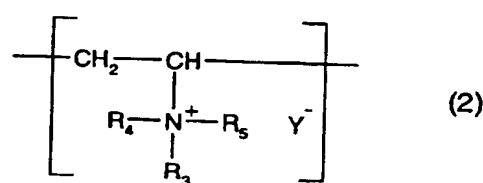
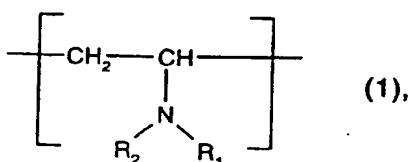


wird mit 0,72 Teilen Natriumdihydrogenphosphat-monohydrat und 0,6 Teilen Dinatriumhydrogenphosphat-dodecahydrat auf einen pH von 6,5 eingestellt. In dieses Färbebad geht man bei 30°C mit 30 Teilen Polyamidteppichgewebe (Polyamid 6) ein. Die Temperatur wird gleichmässig innerhalb von 45 Minuten bis zum Siedepunkt erhöht und man färbt anschliessend noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Der grau gefärbte Teppich wird danach gespült. Das gefärbte Teppichgewebe wird in einem frischen Bad aus 600 Teilen Wasser, 3 Teilen der Polymerlösung gemäss Beispiel 2, 0,6 Teilen Natriumacetat und 0,7 Teilen Essigsäure bei einem pH von 4,5 und einer Temperatur von 75°C 15 Minuten nachbehandelt. Das Teppichgewebe wird anschliessend gespült und getrocknet. Die Ozonechtheit der erhaltenen Färbung wird nach der Prüfvorschrift ISO 105-G03 durchgeführt. Der Vergleich des nachbehandelten Teppichgewebes mit einem Teppichgewebe, das nicht nachbehandelt wurde, zeigt eine deutliche Erhöhung der Ozonbeständigkeit des nachbehandelten Teppichgewebes.

25

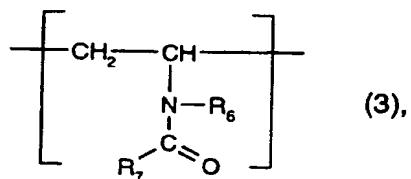
#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1), (2) und (3)



40

und



worin

55

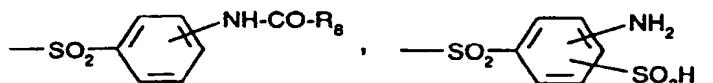
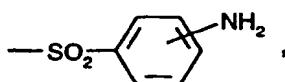
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N, N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbamoyl,



Amino oder einen Rest  $-NHR_9$ ,  $-N(R_9)_2$ ,  $-N(R_9)_3^+$   $Y^-$  oder  $-COO-(alk)-T$  substituiert ist, sind,  
 (alk) einen geradkettigen oder verzweigten  $C_1-C_{10}$ -Alkylenrest bedeutet,  
 $T$  für Wasserstoff oder für einen Rest  $-NH_2$ ,  $-NHR_9$ ,  $-N(R_9)_2$ ,  $-N(R_9)_3^+$   $Y^-$  steht,  
 $R_8$  und  $R_9$   $C_1-C_6$ -Alkyl und  
 $Y^-$  ein Anion sind,  
 $R_5$  Wasserstoff, Benzyl oder eine der oben für  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_6$  als  $C_1-C_{12}$ -Alkylrest angegebenen Bedeutungen hat und  
 $R_7$  Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl ist.

10 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

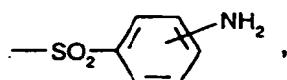
$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_6$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, Sulfo,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Amino oder  $C_2-C_4$ -Alkanoylamino substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Amino oder  $C_2-C_4$ -Alkanoylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen  $C_1-C_6$ -Alkylrest bedeuten, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest  $-CONH-(alk)-T$ ,  $N,N$ -Di- $C_1-C_4$ -Alkylcarbamoyl,



35 Amino oder einen Rest  $-NHR_9$ ,  
 $-N(R_9)_2$ ,  $-N(R_9)_3^+$   $Y^-$  oder  $-COO-(alk)-T$  substituiert ist, worin  
 (alk)  $C_1-C_4$ -Alkylen bedeutet,  
 $T$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,  
 $R_8$  und  $R_9$   $C_1-C_4$ -Alkyl und  
 $Y^-$  ein Halogenid anion sind.

40 3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

45  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_6$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Amino, Acetylarnino oder Propionylarnino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen  $C_1-C_4$ -Alkylrest bedeuten, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, einen Rest  $-CONH-(CH_2)_{1-3}-T$ ,



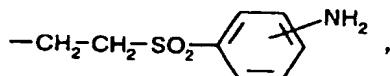
55 Amino oder einen Rest  $-NHR_9$ ,  $-N(R_9)_2$ ,  
 $-N(R_9)_3^+$   $Y^-$  oder  $-COO-(CH_2)_{1-3}-T$  substituiert ist, worin  
 $T$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

R<sub>9</sub> Methyl oder Aethyl und  
Y<sup>-</sup> ein Halogenid anion sind.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Cyano-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl,

10



(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, Y<sup>-</sup>(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, oder einen Rest der Formel



20



oder

25

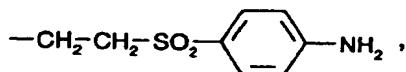


bedeuten, worin

30 T Wasserstoff, -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub> oder -N(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup>,  
R<sub>9</sub> Methyl oder Aethyl,  
R<sub>10</sub> Wasserstoff oder Methyl und  
Y ein Bromid- oder Chloridanion sind.

35 5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN,

40



-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Y<sup>-</sup> bedeuten, worin

45

Y<sup>-</sup> ein Bromid- oder Chloridanion ist.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass

50

R<sub>2</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sub>5</sub> Wasserstoff, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

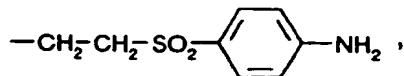
55

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl,

4-Acetylaminophenylsulfonyl, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN,

5

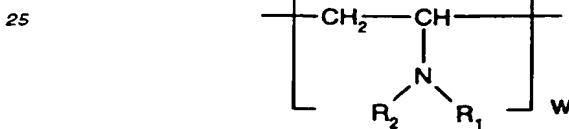


- 10 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Y<sup>-</sup> bedeuten, worin  
Y<sup>-</sup> ein Bromid- oder Chloridanion ist, und  
R<sub>2</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten, und  
R<sub>5</sub> Wasserstoff, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist.

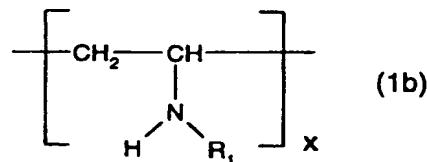
- 15 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer wie-  
derkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1) oder (2) aufweist, worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und Y<sup>-</sup> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

- 20 10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copo-  
lymer 5 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b)

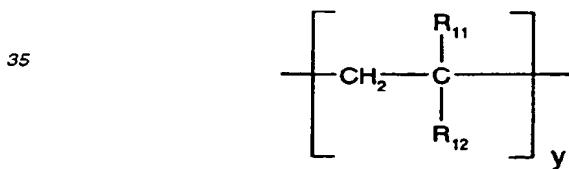


(1a) und

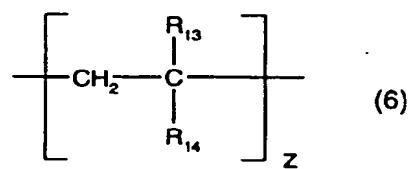


(1b)

- 30 und 95 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6)



(5) und



(6)

- 40 enthält,

worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,  
R<sub>11</sub> und R<sub>13</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Methyl und  
R<sub>12</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander je Pyrrolidonyl, Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, -NH-CHO, -NH-  
CO-CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)-CHO, -N(CH<sub>3</sub>)-CO-CH<sub>3</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CO-CH<sub>3</sub>, Imidazolyl, -O-CO-CH<sub>3</sub>, -CO-NH<sub>2</sub>, -CO-NH  
(CH<sub>3</sub>) oder -CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind und  
w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei für den Quotienten

50  $Q = \frac{w+x}{w+x+y+z}$  die Bedingung gilt, Q = 0,05 bis 1.

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass

- 55 R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Al-  
kyl, Cyano-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, (R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, Y<sup>-</sup>(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, oder einen Rest der Formel

-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>-T, (4a)

-CH<sub>2</sub>-CH(R<sub>10</sub>)-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-T, (4b)

oder

-CH<sub>2</sub>-CH(R<sub>10</sub>)-CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-T (4c),

bedeuten, worin

T Wasserstoff, -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub> oder -N(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup>,

R<sub>9</sub> Methyl oder Aethyl,

R<sub>10</sub> Wasserstoff oder Methyl und

Y<sup>-</sup> ein Bromid- oder Chloridanion sind.

12. Verfahren gemäss Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Y<sup>-</sup> bedeuten, worin

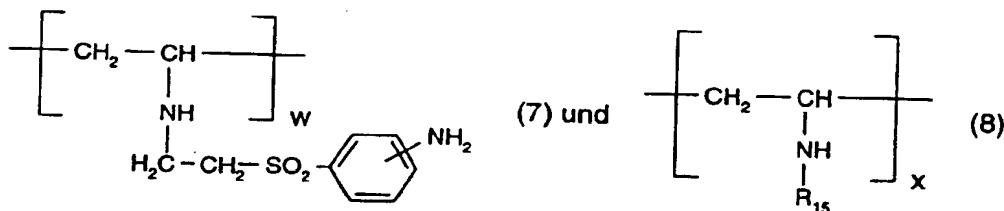
Y<sup>-</sup> ein Bromid- oder Chloridanion ist.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> identische Bedeutungen haben.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer 20 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) und 80 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6) enthält, wobei für Q die Bedingung gilt, Q = 0,2 bis 1.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (7) und (8)

35



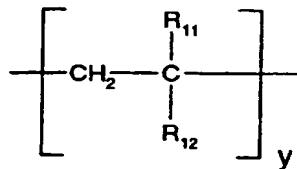
45

enthält, worin R<sub>15</sub> Phenyl oder gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylarnino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl bedeutet.

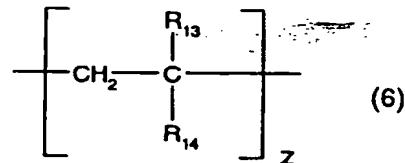
50

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer, enthaltend 1 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) und 99 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6)

55



(5) und



(6)

10 handelt, worin

$R_{11}$  und  $R_{13}$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Methyl und  
 $R_{12}$  und  $R_{14}$  unabhängig voneinander je Pyrrolidonyl, Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, -NH-CHO, -NH-CO-CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)-CHO, -N(CH<sub>3</sub>)-CO-CH<sub>3</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CO-CH<sub>3</sub>, Imidazolyl, -O-CO-CH<sub>3</sub>, -CO-NH<sub>2</sub>, -CO-NH(CH<sub>3</sub>) oder -CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind und  
w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei für den Quotienten

$$Q = \frac{w+x}{w+x+y+z} \quad \text{die Bedingung gilt, } Q = 0,01 \text{ bis } 0,5.$$

20 17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 1 000 000, vorzugsweise 5 000 bis 200 000, aufweist.

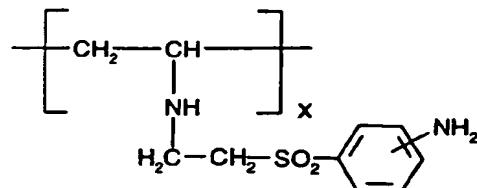
25 18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer in einer Menge von 0,2 bis 4 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Polyamidfasermaterials, in der Flotte vorhanden ist.

30 19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial nach der Färbung behandelt.

35 20. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit der das Homo- oder Copolymer enthaltenden Flotte nach dem Ausziehverfahren erfolgt.

21. Homo- oder Copolymer, dadurch gekennzeichnet, dass sie Struktureinheiten der Formel (7)

35



(7)

45

enthalten.

50 22. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20, zur Verbesserung der Ozonechtheit von Färbungen und Drucken auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien.

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

EP 0 879 916 A3



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
12.12.2001 Patentblatt 2001/50

(51) Int Cl.7: D06P 1/52, D06P 5/08,  
C08F 8/34, C08F 26/02

(43) Veröffentlichungstag A2:  
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(21) Anmeldenummer: 98810430.3

(22) Anmelddatum: 12.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

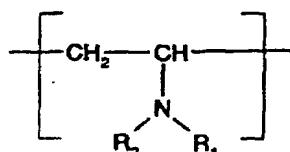
(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder: Ouziel, Philippe  
68130 Altkirch (FR)

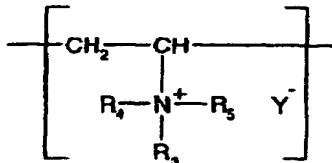
(30) Priorität: 20.05.1997 CH 117197

**(54) Verfahren zur Behandlung von gefärbten, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien**

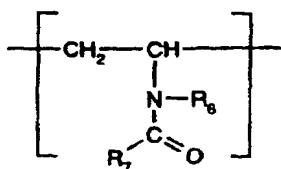
(57) Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen auf natürlichem oder synthetischem Polyamidfasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1), (2) und (3)



(1).



(2).



(3).

und

worin

die Variablen die in den Ansprüchen angegebenen Bedeutungen haben.

Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeichnen sich durch verbesserte Nassechtheiten ohne Beeinflussung der Nuance und der Lichtechnikheit und eine verbesserte Ozonechtheit aus.

EP 0 879 916 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 81 0430

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.6)
X,P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31. März 1998 (1998-03-31) & JP 09 310288 A (DAISUTAA JAPAN KK;MITSUBISHI CHEM CORP), 2. Dezember 1997 (1997-12-02) * Zusammenfassung *	1-14, 17-19	D06P1/52 D06P5/08 C08F8/34 C08F26/02
A	EP 0 685 591 A (NICCA CHEMICAL CO) 6. Dezember 1995 (1995-12-06) * Seite 2, Zeile 38 – Seite 3, Zeile 16 *	1-22	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 09, 31. Oktober 1995 (1995-10-31) & JP 07 157985 A (NIKKA CHEM CO LTD;OTHERS: 01), 20. Juni 1995 (1995-06-20) * Zusammenfassung *	1-22	
A	WO 94 08092 A (BASF AG ;NILZ CLAUDIA (DE); SENDHOFF NORBERT (DE); BREITSCHAFT WAL) 14. April 1994 (1994-04-14) * Ansprüche *	1-22	<b>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.6)</b>  D06P C08F
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Rechercherort <b>DEN HAAG</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>18. Oktober 2001</b>	Prüfer <b>Fiocco, M</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument P : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
<small>EPO FORM 1503.03/02 (Pocca)</small>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 0430

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

18-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 09310288	A	02-12-1997	KEINE			
EP 0685591	A	06-12-1995	WO JP JP US DE DE EP	9516815 A1 2697996 B2 6002288 A 5653772 A 69323776 D1 69323776 T2 0685591 A1		22-06-1995 19-01-1998 11-01-1994 05-08-1997 08-04-1999 02-09-1999 06-12-1995
JP 07157985	A	20-06-1995	JP	2751806 B2		18-05-1998
WO 9408092	A	14-04-1994	DE AT CA DE WO EP ES FI JP JP US	4233040 A1 135431 T 2143747 A1 59301914 D1 9408092 A1 0663031 A1 2084513 T3 951516 A 3188465 B2 8501835 T 5554261 A		07-04-1994 15-03-1996 14-04-1994 18-04-1996 14-04-1994 19-07-1995 01-05-1996 30-03-1995 16-07-2001 27-02-1996 10-09-1996

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**